

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-208712

(43)Date of publication of application : 12.08.1997

(51)Int.Cl.

C08J 5/04

B29C 70/52

B29C 70/06

C08J 5/24

C08K 7/02

C08L 77/02

(21)Application number : 09-010040

(71)Applicant : EMS INVENTA AG

(22)Date of filing : 23.01.1997

(72)Inventor : SCHMID EDUARD DR  
EDER ROMAN  
WILD URS

(30)Priority

Priority number : 96 19602638    Priority date : 25.01.1996    Priority country : DE

### (54) PRODUCTION OF POLYLACTAM COMPOSITE MATERIAL

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain the above material consisting of a polylactam matrix and a reinforcing fiber capable of markedly suppressing the happening of a defect caused by the inclusion of a gas or a damaged reinforcing fiber, and having a large volume of reinforcing fibers.

**SOLUTION:** This polylactam composite material is obtained by adding a liquid system containing an activator, a catalyst and an additive as required and having a stability for a storage to a molten anhydrous lactam for initiating an anionic polymerization, uniformly mixing adding a reinforcing fiber into the polymerizing molten lactam for immersion thereof under a temperature control, then polymerizing the mixture, and forming. Further, it is preferable that the polylactam is a polyenantholactam, a polycaprolactam, a polylaurinalctam or their mixture, and that the reinforcing fiber is a fabric, a braid, a braided fabric, a knitted fabric, etc., a glass fiber, a mineral fiber, etc.



4/9

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-208712

(43) 公開日 平成9年(1997)8月12日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 5/04	CFG		C 0 8 J 5/04	CFG
B 2 9 C 70/52			5/24	CFG
70/06			C 0 8 K 7/02	
C 0 8 J 5/24	CFG		C 0 8 L 77/02	K L C
C 0 8 K 7/02			B 2 9 C 67/14	D
審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 4 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号	特願平9-10040	(71) 出願人	391008696 エムスーインヴェンタ アクチエンゲゼル シャフト EMS-INVENTA AKTIENG ESELLSCHAFT スイス国 チューリッヒ ゼルナウシュト ラーセ 16
(22) 出願日	平成9年(1997)1月23日	(72) 発明者	エドゥアルト・シュミット スイス、ツェーハー-7402ボナドゥーツ、 ヴァルボイナ (番地の表示なし)
(31) 優先権主張番号	1 9 6 0 2 6 3 8 - 5	(74) 代理人	弁理士 青山 葆 (外2名)
(32) 優先日	1996年1月25日		
(33) 優先権主張国	ドイツ (D E)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 ポリラクタム複合材料の製造法

(57) 【要約】

【課題】 一定の特性を有するポリラクタムマトリック  
スを含有する二次成形可能な強化複合材料の簡易で信頼  
性のある製造法を提供する。

【解決手段】 (i) 活性剤、触媒および所望による添加  
剤を含有する液状系を無水ラクタム溶融物と均一に混合  
し、(ii) 温度制御によって重合性ラクタム溶融物中に強  
化用繊維を浸漬させ、次いで(iii) 該混合物をアニオン  
重合成形させる工程を含むポリラクタム複合材料の製造  
方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の工程(i)～(iii)を含む、ポリラクタムマトリックスと強化用繊維から成る熱的二次成形可能な複合材料の活性化アニオン重合による製造法：

(i)アニオン重合を開始させるために、活性剤、触媒および所望による添加剤を含有する貯蔵安定性のある液状系を無水ラクタム溶融物に添加して均一に混合し、(ii)温度制御によって重合性ラクタム溶融物中に強化用繊維を添加して浸漬させ、次いで(iii)該混合物を重合成形させることによって、二次成形および／またはその後の熱処理に付することが可能な複合材料を製造する。

【請求項2】 ポリラクタムがポリカプロラクタム、ポリεナントラクタム、ポリラウリンラクタムまたはこれらの混合物である請求項1記載の方法。

【請求項3】 強化用繊維が繊維、ブレード、組織物、ニット、刺繍品、ノンウーブン、繊維束、ロービングおよびこれらの混合物である請求項1または2記載の方法。

【請求項4】 強化用繊維がガラス繊維、ミネラル繊維、アラミド繊維および炭素繊維から成る群から選択される繊維である請求項1から3いずれかに記載の方法。

【請求項5】 液状系が下記の成分(a)～(d)から実質上成る請求項1から4いずれかに記載の方法：

(a)溶媒としての(a1)少なくとも1種のN-置換カルボン酸アミド化合物および／または(a2)少なくとも1種のN、N-ジ置換尿素化合物(両成分は置換基によって形成されるヘテロ環を有していてもよい)30～80重量部、(b)触媒としての少なくとも1種のアルカリラクタメートまたはアルカリ土類ラクタメート5～40重量部、(c)アニオンラクタム重合を活性化するための少なくとも1種の活性剤5～40重量部、および(d)重合に影響を及ぼさないか、または制御的に影響を及ぼす所望による添加剤であって、上記成分(a)～(c)と適合性のあるプロセスおよび／または特性に応じた添加剤[成分(a)～(c)の配合量は100重量部までである]。

【請求項6】 重合過程が液状系中の活性剤／触媒の濃度、活性剤の種類および温度によって制御される請求項1から5いずれかに記載の方法。

【請求項7】 強化用繊維添加後の重合温度が300℃を越えない温度である請求項1から6いずれかに記載の方法。

【請求項8】 成形を異形材、プレートまたはチューブの成形装置内またはペレット化し得るコンパクトな異形材ストランドの成形装置内で連続的におこなう請求項1から7いずれかに記載の方法。

【請求項9】 成形を樹脂トランスファー成形法または回転成形法によっておこなう請求項1から8いずれかに記載の方法。

【請求項10】 二次成形を加圧下、真空中および加熱下でおこなう請求項1から9いずれかに記載の方法。

【請求項11】 請求項1から10いずれかに記載の方法によって製造される複合材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、ポリラクタムマトリックスと強化用繊維から成る熱的二次成形可能な複合材料の活性化アニオン重合による製造法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】強化用繊維として繊維、ブレード、組織物、ニット、刺繍品、ノンウーブン、繊維束およびロービング等をポリエステルやエポキシ樹脂のような熱硬化マトリックスに含有させた引抜成形による異形材、有機シート、中空体、容器および半製品は種々の用途を用するのでその市場は拡大している。強化用繊維が十分に分散されたマトリックスを有するこの種の複合材料は良好な寸法安定性を示し、水分による影響を非常に受けにくく、水性系、グリース、オイル、自動車用燃料およびアルコールに対する耐性が高く、また、十分に高い耐熱性を含む耐環境性を示す。従って、この種の複合材料を製造するための基本的な要件は、強化用繊維構造に液状の樹脂を出来るだけ完全に含浸させた後、好ましくは加熱加圧効果によって成形硬化させることである。しかしながら、しばしば必要となる二次成形は熱硬化性マトリックスの場合には不可能である。

【0003】熱可塑性マトリックスを含む複合材料の製造の場合には、マトリックスの粘度が高いために強化用繊維構造への十分な湿潤と含浸が困難となる。加熱加圧条件下にもかかわらず、強化用繊維を十分に埋込むことができないことが多く、内包される空気を完全に除去することもできない。

【0004】フィラーを含有するアニオン重合ラクタム、特にラクタム6からのキャスト成形体の製造法が独国特許公報DE-A-28 01 990号公報に記載されている。ラクタム溶融物と混合するフィラーは、キャストポリアミドに関連して知られている成形体の大きな収縮を低減させるために使用される。この場合の触媒を用いる活性化アニオンラクタム重合は、従来の周知技術により2種の別々のラクタム溶融物、即ち、触媒含有溶融物と活性剤含有溶融物を用いておこなわれることに注意すべきである。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】この発明は、一定の特性を有するポリラクタムマトリックスを含有する二次成形可能な強化複合材料の簡易で信頼性のある製造法を提供するためになされたものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】この課題は、(i)アニオン重合を開始させるために、活性剤、触媒および所望による添加剤を含有する貯蔵安定性のある液状系を無水ラクタム溶融物に添加して均一に混合し、(ii)温度制御に

よって重合性ラクタム溶融物中に強化用繊維を添加して浸漬させ、次いで(iii)該混合物を重合成形させることによって、二次成形および／またはその後の熱処理に付することが可能な複合材料を製造することを含む、ポリラクタムマトリックスと強化用繊維から成る熱的二次成形可能な複合材料の活性化アニオン重合による製造法によって解決された。この課題は特に、低粘度状態の活性剤と触媒を含有するラクタム溶融物が活性化アニオンラクタム重合の開始時に強化用繊維構造中に浸透して該繊維を完全に包含することによって、二次成形可能な堅い重合状態の熱可塑性マトリックスを含む複合材料の製造法によって解決された。

#### 【0007】

【発明の実施の形態】触媒的に活性化されたラクタム溶融物は、活性剤と触媒を溶液中に同時に含有する液状系0.5～15重量部とラクタムから調製される。該液状系は下記の成分(a)～(d)から実質上成る：

(a)溶媒としての(a1)少なくとも1種のN-置換カルボン酸アミド化合物および／または(a2)少なくとも1種のN, N-ジ置換尿素化合物(両成分は置換基によって形成されるヘテロ環を有していてもよい)30～80重量部、(b)触媒としての少なくとも1種のアルカリラクタメートまたはアルカリ土類ラクタメート5～40重量部、(c)アニオンラクタム重合を活性化するための少なくとも1種の活性剤5～40重量部、および(d)重合に影響を及ぼさないか、または制御的に影響を及ぼす所望による添加剤であって、上記成分(a)～(c)と適合性のあるプロセスおよび／または特性に応じた添加剤[成分(a)～(c)の配合量は100重量部までである]。

【0008】N, N'-ジ置換尿素化合物(a2)は既知の化合物であって、例えばBASF社の刊行物「BASF-ツピッシュェンプロダクテ1993」(BASFインターメディアイト・プロダクツ)に記載されている。適当なN-置換カルボン酸アミド化合物(a1)およびラクタメート(b)は米国特許第3,575,938号明細書に記載されている。

【0009】好ましい活性剤(c)はブロック化されたイソシアネートとポリイソシアネート、カルボジイミドおよびポリカルボジイミド、特にラクタムでブロック化されたもの、またはヒドロキシ脂肪アルキルオキサゾリンである。

【0010】好ましいラクタムはカプロラクタム、エナントラクタム、ラウリンラクタムおよびこれらの混合物である。強化用構造材として用いられる好ましい強化用繊維はガラス繊維、ミネラル繊維、アラミド繊維または炭素繊維製の織物、ブレード、組織物、ニット、刺繍品、ノンウーブン、繊維束、ロービング等であり、これらは可能な限り乾燥して使用に供される。

【0011】本発明による方法は次の(i)～(iv)の特徴により従来技術から区別される。

(i)エイジングの問題をもたらない純粋で乾燥したラクタム溶融物を出発原料にすることが可能である。

(ii)活性剤と触媒の両方を含有する液状系は貯蔵安定性が非常に高く、高温や室温でも容易に配合することができ、また、重合の直前にラクタムに添加される。

(iii)急速に開始する活性化アニオンラクタム重合は再現性があり、重合速度は温度と液状系中の活性剤／触媒の濃度によって制御することができる。

(iv)重合開始時において低粘度を有するラクタム溶融物は強化用繊維を十分に湿潤させてこれに含浸されるので、ガスの内包や損傷強化用繊維によってもたらされる欠損の発生は著しく抑制される。

【0012】このことは高容量の緻密に充填された強化用繊維、例えば、強化用繊維製の織物、ブレード、組織物、ニット、刺繍品、ノンウーブン、繊維束およびロービング等を有する構造に対して非常に有利である。このようにして、繊維とマトリックスの接着性の良好な高容量の強化用繊維を有する複合材料の製造が可能となる。

【0013】本発明による方法は、複合材料の連続的な製造に特に有効である。これに対して、高粘性のポリアミド溶融物から製造される従来の複合材料には、一般に高圧、高温および長い加工時間を必要とし、これらの要因はいずれも複合材料の損傷の危険性を増大させる。液状系と低粘度ラクタム溶融物との一定容量の配合と均一な混合は本発明方法によって容易におこなうことができる。

【0014】添加剤の導入は選択的に液状系と共にラクタム溶融物へ直接加え、および／または活性化状態であるがなお低粘度の溶融物へ直接加えることによっておこなうことができる。

【0015】連続法の変形態様に対しては、いわゆる静的ミキサー、例えばズルツァー社(ヴァンタースール、スイス国)製の静的ミキサーまたは回転混合ヘッド、例えばドシプラスト社(バルツァールス、リヒテンシュタイン国)製の回転混合ヘッドが適当である。好ましい状態においては、重合は液状系中の活性剤と触媒の濃度、活性剤の種類および反応温度によって制御される。このプロセスにおいては、反応温度を最高で300℃まで増大させることによって反応速度を加速される。好ましい変形プロセスにおいては、成形は連続的におこなう。この場合、異形材、プレートおよびチューブの成形に対しては引抜成形が特に好ましい。特殊な変形プロセスにおいては、成形中に重合は少なくとも部分的におこなわれる。

【0016】複合材料は熱的な二次成形処理に付することができ、また、例えば溶接によって相互にあるいは同一もしくは類似の適合性マトリックス製の他の材料と接合させることができるので、該複合材料はマトリックスの融点よりも高い温度に加熱することによって多様な成形処理に付することができる。

【0017】本発明による複合材料は成形体として用いるのが有利である。この場合、ケーブルやラインのカバー、軽量材料製構造部材用異形材および制御箱や機械装置用フレーム部材が好ましい。プレート形態の部材は加熱圧力ロールを付加的に利用して製造するのが有利である。

【0018】本発明方法の好ましい変形態様は、射出成形法または押出成形法によってさらに加工し得る長繊維充填グラニュールの製法である。この場合、繊維が損傷しないようにするならば、優れた機械的特性を有する成形体が得られる。

【0019】本発明方法は、好ましくは強化用繊維を用

いる場合のいわゆる樹脂トランスファー成形法および回転成形法にも最適である。選択的にマトリックスの融点または融点よりも高い温度に加熱した成形体に少なくとも部分的もしくは区分的な圧力、真空および熱による作用を加えることによる好ましい二次成形法は、加圧または溶接による折畳み成形法および三次元成形法である。

【0020】本発明には、上記の本発明方法によって製造される複合材料も包含される。

【0021】

10 【発明の効果】本発明によれば、優れた特性を有するポリラクタムマトリックスを含有する二次成形可能な強化複合材料を簡易かつ再現性良く製造することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup> 識別記号 庁内整理番号  
C 0 8 L 77/02 K L C

F I 技術表示箇所  
B 2 9 C 67/14 G

(72) 発明者 ロマン・エーダー  
ドイツ連邦共和国デー70794フィルダー  
シュタット、バルバラヴェーク6番

(72) 発明者 ウルス・ヴィルト  
スイス、ツェーハー7013ドマト/エム  
ス、ヴィア・コラー2番